ANODISCHE OXYDATION UND CHLORIERUNG ORGANISCHER SCHWEFELVERBINDUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

FRITZ BRAUN

AUS BASEL.

BASEL

BUCHDRUCKEREI ZUM HIRZEN A.-G.

1915.

ANODISCHE OXYDATION UND CHLORIERUNG ORGANISCHER SCHWEFELVERBINDUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

FRITZ BRAUN

AUS BASEL.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

BASEL
BUCHDRUCKEREI ZUM HIRZEN A.-G.
1915.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548801_0027

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. Fr. Fichter und Dr. H. Rupe.

Basel, den 10. Juli 1914.

Prof. Dr. **H. Rupe**
Dekan.

Meinen Eltern in Dankbarkeit
gewidmet.

Einleitung.

Die elektrolytische Oxydation organischer Sulfide und Disulfide verläuft, wie *Fr. Fichter*[1]), *Ph. Sjöstedt* und *W. Wenk* an mehreren Beispielen gezeigt haben, glatt unter Bildung der entsprechenden Sulfoxyde resp. Disulfoxyde. In manchen Fällen gelingt auch so die Darstellung der Sulfone. Dabei verhalten sich die unsymmetrisch gebauten Sulfide anscheinend abweichend von den symmetrischen, indem erstere, wie *Wenk* am Phenyläthylsulfid bewiesen hat, unter Spaltung zu ein Mol Sulfosäure und ein Mol einer Fettsäure oxydiert werden. Auch ganz andere organische Schwefelverbindungen, wie z. B. Thioharnstoff, lassen sich leicht elektrolytisch oxydieren unter Entstehung von Verbindungen, die ebenfalls mit den gewöhnlichen chemischen Oxydationsmitteln sich darstellen lassen. Von den letzteren dürfte wahrscheinlich das Wasserstoffsuperoxyd in seiner Wirkungsweise und seiner hohen Oxydationskraft einer Platinanode oder Bleisuperoxydanode nahe stehen; denn die eben erwähnte Oxydation von Sulfiden und Disulfiden bis zu Sulfoxyden und Sulfonen lässt sich bequem verwirklichen nach *O. Hinsberg*[2]) durch längeres Stehenlassen der betreffenden Sulfide in Eisessiglösung bei Zimmertemperatur mit der berechneten Menge Perhydrol.

Die energische Oxydationswirkung von Wasserstoffsuperoxyd oder einer Platin- bezw. Bleisuperoxydanode ist eine direkte Folge ihres hohen Oxydationspotentials; ihr chemischer Oxydationseffekt beruht auf der Wirkung des reinen Sauerstoffs. Bei den üblichen chemischen Oxydationsmitteln, wie Kaliumpermanganat, Salpeter-

[1]) Fr. Fichter und Ph. Sjöstedt, B. **43**, 3422 (1910).
Fr. Fichter und W. Wenk, B. **45**, 1373 (1912).

[2]) B. **41**, 2836 (1908).

säure, Chromsäure etc. hingegen, kommt ausser der Wirkung des reinen Sauerstoffs, diejenige des Sauerstoff bindenden Elementes resp. seiner niederen, im Verlauf der Oxydation entstehenden Oxyde hinzu. Diese können auf rein katalytischem Wege die Geschwindigkeit und die Richtung des Oxydationsvorganges mitbedingen und so als Endprodukt eine andere Oxydationsstufe liefern. So ist z. B. schon längst bekannt, dass rauchende Salpetersäure ihres Gehaltes an gelösten niederen Stickstoffoxyden wegen stärker oxydierend wirkt als gewöhnliche konzentrierte Salpetersäure. Andrerseits ist Kaliumpermanganat imstande, Benzylsulfid bis zum Benzylsulfon zu oxydieren, während die elektrolytische Oxydation und die Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd nur Benzylsulfoxyd liefern oder dann eine völlige Zerstörung der Molekel herbeiführen.

In der folgenden Untersuchung soll nun die elektrolytische Oxydation organischer Schwefelverbindungen im Anschluss an die Arbeiten von *Sjöstedt* und *Wenk* einer weiteren Prüfung unterzogen werden.

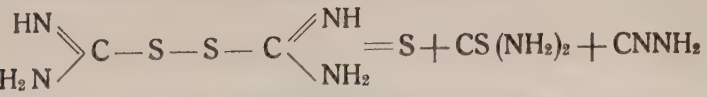
I. Elektrolytische Oxydation von Thioharnstoff.

Durch Einleiten von Chlorgas oder Eintragen von Brom in eine konzentrierte Lösung von Thioharnstoff in Alkohol erhielt *Claus*[1]) weisse in Nadeln kristallisierende Substanzen, welche er als Schwefelharnstoffdichlorid resp. -dibromid bezeichnete und bei deren Zersetzung in wässriger Lösung er Cyanamid und Schwefel nachweisen konnte. Andererseits stellte *Mc. Gowan*[2]) durch Zusammenbringen von Thioharnstoff in alkoholischer Lösung mit Phosphoroxychlorid, Jodtrichlorid etc. in den berechneten Mengen das Thioharnstoffdichlorid her. Ausserdem gelang ihm noch die Darstellung des Jodids durch Zusammenreiben des Chlorids mit Jod und diejenige des schwer löslichen Nitrats durch Abscheidung desselben aus einer Lösung des Chlorids mit Hilfe von Salpetersäure. *L. Storch*[3]) erhielt dieses Nitrat aus einer mit Salpetersäure versetzten alkoholischen Lösung von Thioharnstoff bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd oder Kaliumpermanganat oder Jodlösung. Er bezeichnete die diesen Salzen zu Grunde liegende Base als Carbaminoiminodisulfid, indem er für sie folgende Konstitution annahm:

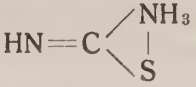
Von den Salzen dieser im freien Zustande nicht bekannten Base ist das Nitrat selbst in fester Form nicht haltbar. Es zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Aushauchen von Cyan- und Rhodanwasserstoffsäure. Allen Salzen der Base ist die grosse Zersetzlichkeit durch Erwärmen ihrer wässrigen oder alkoholischen Lösung oder beim Versetzen derselben mit Alkalien in der Kälte

[1]) Annalen der Chemie **179**, 139 (1875).
[2]) Journ. Chem. Soc. London **1886**, I 190; **1887**, I 378; Journal f. prakt. Chemie **33** [2] 189 (1891).
[3]) Monatshefte für Chemie **11**, 452 (1890).

gemein. Beim Zerfall bilden sich aus der Base Schwefel, Cyanamid und Thioharnstoff nach folgender Gleichung:



E. A. Werner[1]) hat festgestellt, dass eine Bildung von Carbaminoiminodisulfid nur in Gegenwart weitgehend dissociierter Säuren bei der Oxydation von Thioharnstofflösung stattfindet. In Anwesenheit nur schwacher Säuren dagegen entsteht neben Stickstoff ein rhodanartiges Zwischenprodukt, nachweisbar durch die blutrote Färbung mit Ferrichlorid. Für letzteren Fall nimmt Werner daher folgende ammoniumsalzartige Konfiguration des Thioharnstoffes an:



Durch starke Sauerstoffsäuren findet jedoch Umlagerung des Thioharnstoffs statt

und zwar, wie die Formel zeigt, zu Gunsten der Thiocarbaminsäureimid-Form desselben.

Es sind mehrere Reaktionen zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Thioharnstoff möglich, je nachdem man in saurer oder in neutraler Lösung arbeitet und je nach den sonstigen Versuchsbedingungen. Wie *E. de Bary-Barnett*[2]) gefunden hat, bildet sich bei niedriger Temperatur in neutraler Lösung mit 6%igem Wasserstoffsuperoxyd Formamidinsulfinsäure $NH : C \cdot (NH_2)\ SO_2\ H$. Es nimmt also ein Mol Thioharnstoff zwei Sauerstoffatome auf. Durch Eintragen von festem Thioharnstoff in 30%iges Wasserstoffsuperoxyd in der Kälte erhielten *Vanino* und *Schinner*[3]) einen weissen Körper, der sich leicht zersetzt und eine Doppelverbindung von ein Mol Thioharnstoff mit einem Mol Wasserstoffsuperoxyd darstellt.

[1]) Journ. Chem. Soc. London **101**, 2180 (1912). Chem. Centralblatt **1913** I, 793.
[2]) Journ. Chem. Soc. London **97**, 63 (1910).
[3]) B. **47**, 699 (1914).

In saurer Lösung entsteht durch Oxydation von Thioharnstoff nach *L. Storch,* wie schon mitgeteilt, Carbaminoiminodisulfid, das in Gegenwart von Salpetersäure als Nitrat ausfällt. In der Wärme führt die Oxydation von Thioharnstoff mit Wasserstoffsuperoxyd, wie *Hector*[1]) bewiesen hat, zur völligen Zerstörung, wobei als Oxydationsprodukte Kohlendioxyd, Ammoniak und Schwefelsäure erhalten werden.

Die elektrolytische Oxydation von Thioharnstoff führt an Platinanoden in saurer Lösung bei Verwendung von Diaphragma und unter Vermeidung von Stromüberschüssen zur Entstehung von Salzen der Carbaminoiminodisulfidbase, wie erstmals von *Wenk*[2]) gezeigt worden ist. *Wenk* bezeichnet die Carbaminoiminodisulfidbase von *Storch* analog der von *Hector* gebrauchten bequemen Benennungsweis als Formamidindisulfidbase. Durch elektrolytische Oxydation in schwefelsaurer Lösung gelang *Wenk* die Darstellung des bisher unbekannten Formamidindisulfid-sulfats.

Ich suchte nun nach andern Säuren, welche mit Formamidindisulfid imstande sind, schwer lösliche Salze zu bilden. Wie sich aus den obigen Literaturangaben ergibt kamen nur starke organische oder anorganische Säuren für diese elektrolytischen Oxydationen in Betracht. Sie müssen ausserdem gegen anodische Oxydation selbst widerstandsfähig sein. Nach vergeblichen Versuchen mit Phosphorsäure und Perchlorsäure, bei denen ich nur Lösungen der betreffenden Formamidindisulfidsalze erhielt, was sich durch Zusatz von Alkalien zum Elektrolyten am ausfallenden Schwefel erkennen liess, unternahm ich die elektrolytische Oxydation in Gegenwart konzentrierter Salzsäure. Bei Anwendung niedriger Temperatur kristallisierte festes Formamidindisulfidchlorid aus. Unter sonst gleichen Umständen bleibt in verdünnter Salzsäure das Chlorid gelöst, kann jedoch durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure oder durch Einleiten von Salzsäuregas unter gleichzeitiger Kühlung teilweise ausgefällt werden.

Beim Versetzen einer nicht zu verdünnten Formamidindisulfidchlorid-Lösung mit Dithionsäure bekommt man namentlich beim

[1]) Journal für prakt. Chemie 44, [2] 492 (1891).
[2]) W. Wenk. Dissertation. Basel 1912.

Reiben, den kristallinischen, weissen Niederschlag des Formamidindisulfid-dithionats. In Erwägung der Tatsache, dass die Dithionsäure gegen Oxydationsmittel ziemlich beständig ist und z. B. durch elektrolytische Oxydation von schwefliger Säure erhalten werden kann, und in Berücksichtigung der Analogie der Dithionate mit dem Nitraten hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Wasser, stand zu erwarten, dass die elektrochemische Oxydation von Thioharnstoff in dieser Säure ebenfalls zur Abscheidung von festem Formamidindisulfid-dithionat führen werde, wie denn auch ein Versuch lehrte. Ein Vergleich mit dem durch chemische Umsetzung der Chloridlösung mit Dithionsäure erhaltenen Produkt zeigte, dass beide identisch sind.

Bei Anwendung von Trichloressigsäure als Elektrolyt scheidet sich in ziemlich guter Ausbeute das bisher nicht bekannte Formamidindisulfid-trichloracetat ab.

Durch elektrolytische Oxydation von Thioharnstoff in Gegenwart anderer Säuren, wie Trichlormilchsäure, Benzolsulfosäure, m-Benzoldisulfosäure, m-Nitrobenzoldisulfosäure, Methylendisulfosäure konnte zwar jeweilen, die Bildung der Formamidindisulfidsalze nachgewiesen werden, dagegen gelang es nicht, die Salze in fester Form zu fassen.

R. Maly[1]) hat bei der Oxydation von Thioharnstoff in neutraler Lösung mit Kaliumpermanganat Schwefelsäure und Harnstoff erhalten. *Wenk* hat nun versucht, Thioharnstoff in ammoniakalischer Lösung elektrolytisch zu Harnstoff zu oxydieren und bekam dabei Polymerisationsprodukte des Cyanamids neben Schwefelsäure. Die Bildung von Schwefelsäure tritt übrigens, wie ich beobachten konnte, gleichzeitig, wenn auch in untergeordnetem Grade, bei der Oxydation des Thioharnstoffs in salzsaurer Lösung auf. Ich probierte nun Thioharnstoff an einer Mangananode in Ammoniumsulfatlösung zu oxydieren, erhielt aber sogleich nach Stromschluss Schwefelabscheidung und nach kurzer Zeit überzog sich die Anode mit Braunstein, wodurch die Stromzufuhr bald unterbrochen wurde. *L. Vanino* und *A. Schinner*[2]) haben neuer-

[1]) Monatshefte für Chemie **11**, 277 (1890).
[2]) B. **47**, 699 (1914).

dings Thioharnstoff in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Benzoperoxyd bei 70° oxydiert und als Reaktionsprodukte Schwefel und Cyanamid nachgewiesen nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5COO \\ | \\ C_6H_5COO \end{matrix} + CS\begin{matrix} /NH_2 \\ \backslash NH_2 \end{matrix} = 2\,C_6H_5COOH + CNNH_2 + S$$

---

1. Elektrolytische Oxydation von Thioharnstoff in salzsaurer Lösung.

3·04 gr = $^4/_{100}$ Mol Thioharnstoff werden in 35 cm³ konzentrierter Salzsäure gelöst und bei einer Stromdichte von 0·03 Amp./cm² an einer Platindrahtnetzanode unter Verwendung einer Tonzelle als Kathodenraum mit der berechneten Strommenge von 64·4 Amp. Minuten = 1 Farad auf ein Mol Substanz oxydiert. Katholyt ist konzentrierte Salzsäure. Während der Elektrolyse wird mit Eiswasser gekühlt. Schon nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung des Formamidindisulfid-chlorids, das sich namentlich an der Anode in Form feiner weisser Nadeln festsetzt. Nach Schluss der Elektrolyse wird es abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Die Substanz ist in Wasser leicht löslich, ziemlich schwer löslich in kalter konzentrierter Salzsäure. Beim Erwärmen in wässriger Lösung findet Zersetzung unter Schwefelausscheidung statt. Sie zeigt im übrigen alle Reaktionen der Formamidindisulfidsalze. Die Ausbeute an Dichlorid betrug 3·0 gr = 67·3% der Theorie. Eine Chlorbestimmung ergab nachstehenden Wert:

0·1499 gr. Subst. gaben 0·1950 gr AgCl = 32·18% Cl

Berechnet für $C_2H_6N_4S_2 \cdot 2\,HCl$ = 31·78% Cl.

Zur Bestimmung der bei dieser Elektrolyse auftretenden Schwefelsäure wurde ein zweiter ganz gleicher Versuch angesetzt. Nach dem Einleiten der berechneten Strommenge und nach Entfernung des ausgeschiedenen Chlorids wurde das Filtrat mit Wasser verdünnt und durch wiederholtes Einengen auf dem Wasserbad mit Natronlauge zur Zerstörung des noch vorhandenen Formamidindisulfidsalzes versetzt und der ausgefallene Schwefel ab-

filtriert. Im Filtrat wurde mit Bariumchlorid die Schwefelsäure bestimmt. Ich erhielt so 0·2568 gr Bariumsulfat entsprechend 2·75 % des Gesamtschwefels.

---

2. Elektrolytische Oxydation von Thioharnstoff in dithionsaurer Lösung.

Der Elektrolyt ist eine circa doppeltnormale Dithionsäure, hergestellt aus dem Bariumsalz durch Zufügen der erforderlichen Menge Schwefelsäure. 3 gr Thioharnstoff, gelöst in 40 cm^3 Dithionsäure, werden unter den gleichen Bedingungen, wie beim vorhergehenden Versuch, oxydiert. Die anodische Stromdichte ist 0·02 Amp./cm^2, während die eingeleitete Strommenge etwas mehr als die berechnete beträgt, nämlich 105·1 Amp. Minuten statt 63·5 Amp. Minuten. Dieser Stromüberschuss wurde angewendet, weil, wie sich aus der vorzeitigen Gasentwicklung an der Anode schliessen liess, die eingeleitete Strommenge nicht quantitativ zur Oxydation des Thioharnstoffs zu Formamidindisulfid verwendet wird.

Nach kurzer Zeit scheiden sich an der Anode hübsche nadelförmige Kristalle ab, deren Menge sich während der Elektrolyse vermehrt, so dass nach Beendigung derselben die ausgefallene Substanz das Platindrahtnetz in dicker Schicht bedeckt. Das Oxydationsprodukt wird abfiltriert und mit Alkohol und dann mit Äther gewaschen. Die Substanz wird im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Der so erhaltene Stoff ist, wie vorauszusehen war, das Formamidindisulfid-dithionat, was durch seine Analyse und sein chemisches Verhalten bestätigt wird. Die wässrige Lösung für sich erhitzt, scheidet Schwefel ab, das gleiche bewirkt ein Zusatz von Natriumacetat oder Alkali. Das Salz ist in festem Zustande recht haltbar. Auf Zusatz von Bariumchlorid zur wässrigen Lösung des Dithionats wird kein Bariumsulfat ausgefällt, wodurch bewiesen wird, dass Dithionsäure nicht zu Schwefelsäure oxydiert worden ist. Die Ausbeute an auskristallisiertem Produkt beträgt 2·1 gr = 33·6 % der Theorie.

Analyse des Formamidindisulfid-dithionats.

0·1675 gr Substanz gaben 0·4991 gr $BaSO_4$

0·1977 gr „ „ 31 cm^3 N bei 17° und 747 mm Druck.

Berechnet für $C_2H_6N_4S_2 \cdot H_2S_2O_6$:	Gefunden:
S = 41·06 %	40·94 %
N = 17·94 %	18·14 %

---

3. Elektrolytische Oxydation von Thioharnstoff in trichloressigsaurer Lösung.

Eine Lösung von 3 gr Thioharnstoff und 6·5 gr Trichloressigsäure in 35 cm^3 Wasser wurde mit einer Strommenge von 61·7 Amp. Minuten (erforderlich sind 63·5 Amp. Minuten für die Bildung von Formamidindisulfid) bei einer anodischen Stromdichte von 0·03 Amp./cm^2 oxydiert.

Im Verlauf der Oxydation setzen sich an der Anode und der Tonzelle reichliche Mengen weisser Kristalle fest, welche mit Alkohol und Äther gewaschen werden. Wie aus der Analyse hervorgeht, ist dieses Salz das bisher unbekannte Formamidindisulfid-trichloracetat. Es ist in trockenem Zustande haltbar. In kaltem Wasser löst es sich mässig leicht und gibt in Lösung alle Reaktionen der Formamidindisulfidsalze. Die Ausbeute an kristallisiertem Salz betrug 5·23 gr = 54·82 % der Theorie.

Analyse: 0·1641 gr Substanz gaben 0·1626 gr $BaSO_4$

0·1672 gr „ „ 0·3027 gr AgCl

Berechnet für $C_2H_6N_4S_2 \cdot 2\,CCl_3COOH$:	Gefunden:
S = 13·61 %	13·45 %
Cl = 44·79 %	44·60 %

Wird die eben geschilderte Umwandlung von Thioharnstoff zu Formamidindisulfid-trichloracetat in alkoholischer Lösung ausgeführt, so fällt das oben beschriebene Trichloracetat in hübschen Kristallblättchen aus. Es wird also der Thioharnstoff, wie dieser Versuch zeigt, unter den gegebenen Umständen leichter angegriffen als der sonst elektrolytischer und chemischer Oxydation gut zugängliche Alkohol.

4. Elektrolytische Reduktion von Formamidindisulfid-chlorid.

Der Elektrolyt bestand aus einer Lösung von 4·4 gr = $^2/_{100}$ Mol Formamidindisulfid-chlorid in 80 cm³ Wasser und 5 cm³ konz. Salzsäure. Diese Lösung wurde an einer Bleikathode von 33 cm² Oberfläche bei einer Stromdichte von 0·03 Amp./cm² bei getrenntem Anoden- und Kathodenraum reduziert. Anolyt war verdünnte Salzsäure. Das Elektrolysiergefäss wurde von aussen mit Wasser gekühlt. Wenige Sekunden nach Stromschluss trat an der Kathode Wasserstoffentwicklung auf. Im Verlauf des Versuchs trübte sich die Flüssigkeit etwas durch ausgefallenen Schwefel.

Zur Aufarbeitung wurde sie filtriert und auf dem Wasserbad mit Bariumcarbonat behandelt, wieder filtriert und eingedampft. Aus dem nach dem Einengen erhaltenen festen Kristallgemisch von Bariumchlorid und Thioharnstoff konnte letzterer durch wiederholte Extraktion mit Alkohol herausgeholt werden. Durch Kristallisation aus Alkohol wurden die charakteristischen Prismen des Thioharnstoffs erhalten. Die Ausbeute an regeneriertem Thioharnstoff betrug 2·72 gr = 89·4% der Theorie. Durchgeleitet wurden 147·7 Amp. Minuten, berechnet sind zur Reduktion 64·3 Amp. Minuten.

Der Versuch beweist, dass die Regeneration des Thioharnstoffs auf elektrolytischem Wege aus Formamidindisulfidsalzen an Bleikathoden ziemlich leicht verläuft, und dass man also bei der elektrolytischen Oxydation des Thioharnstoffs stets Kathoden- und Anodenraum trennen muss.

Die rein chemische Reduktion von Formamidindisulfidsalzen hat *Claus*[1]) am Bromid mit Hilfe von Natriumamalgam durchgeführt. *E. A. Werner*[2]) hat vor kurzem das Nitrat mit Zink und Schwefelsäure behandelt und dabei quantitative Reduktion desselben zu Thioharnstoff festgestellt.

[1]) Annalen der Chemie **179**, 135 (1875).
[2]) Journ. Chem. Soc. London **101**, 2166 (1912); B. **25**, 153 (1892).

II. Elektrolytische Oxydation substituierter Thioharnstoffe.

Da die elektrolytische Oxydation von Thioharnstoff in saurer Lösung ohne jede Schwierigkeit unter Entstehung von Formamidindisulfidsalzen verläuft, so war es von Interesse zu prüfen, ob diese Reaktion sich auch auf alkylierte Thioharnstoffe ausdehnen lässt.

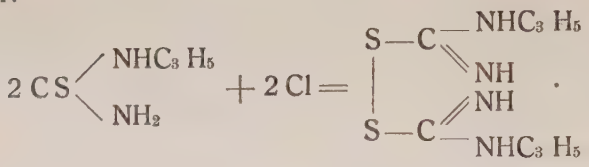
Mit dem Studium der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf aliphatische substituierte Thioharnstoffe hat sich schon *D. S. Hector*[1]) vor einiger Zeit beschäftigt und dabei gefunden, dass Allylthioharnstoff beim Kochen mit Wasserstoffsuperoxyd in Allylamin, Ammoniak und Ameisensäure zerfällt. In saurer Lösung bekam er dagegen in der Wärme ein Produkt, das er als Allylformamidindisulfid auffasste. Er beschrieb es als starke zweisäurige Base, welche selbst beim Kochen mit alkalischer Bleilösung nur unvollkommen entschwefelt wird. Die Darstellung kristallisierter Salze gelang ihm mit Ausnahme eines Pikrates nicht.

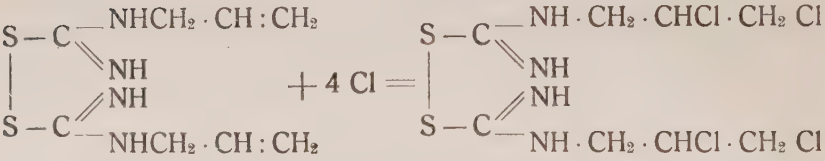
Der Verlauf der elektrochemischen Oxydation von Thiosinamin oder Allylthioharnstoff in konzentriert salzsaurer Lösung liefert, wie ich feststellen konnte, ein richtiges Formamidindisulfid-chlorid, das direkt ausfällt. Es besitzt freilich eine komplizierte Zusammensetzung. Das chemische Verhalten des von *Hector* dargestellten vermeintlichen Allylformamidindisulfids lässt sich nicht vereinigen mit den Eigenschaften der echten Formamidindisulfidverbindungen. Schon die Entstehung von *Hectors* Substanz beim Kochen spricht dafür, dass er kein Allylformamidindisulfidsalz unter Händen gehabt hat, denn dieses kann nicht gebildet werden unter den Bedingungen, welche zugleich seine Zersetzung hervorrufen. Über-

[1]) Journ. für prakt. Chemie [2] 44, 492 (1891).

dies sind die Formamidindisulfidbasen nur in ihren Salzen existenzfähig und können als solche nicht isoliert werden.

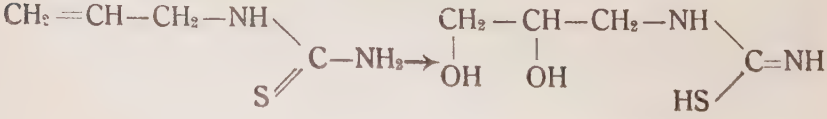
Bei der vorhin erwähnten elektrolytischen Oxydation von Thiosinamin in konzentriert salzsaurer Lösung bildet sich zunächst Allylformamidindisulfid-chlorid, das aber gelöst bleibt und bei der Weiteroxydation das in konzentrierter Salzsäure schwer lösliche 2, 3-Dichlorpropyl-formamidindisulfid-chlorid, infolge Chlorierung des Allylrestes liefert, gemäss folgenden Gleichungen:

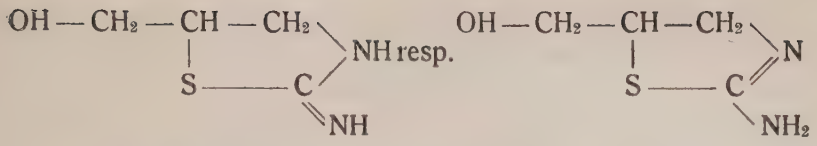




Beim Arbeiten in konzentriert bromwasserstoffsaurer Lösung entsteht zuerst Allylformamidindisulfid-bromid in hübschen Kristallblättchen, bei der weiteren Oxydation verschwinden aber diese wieder und nach dem Durchleiten von 4—4 ½ Farad auf ein Mol, der Substanz fällt ein weisser amorpher Körper von hohem Brom- und niedrigem Schwefelgehalt in bedeutender Menge aus. Er ist möglicherweise eine ringförmige Verbindung oder eine Mischung verschiedener Oxydationsprodukte des Thiosinamins.

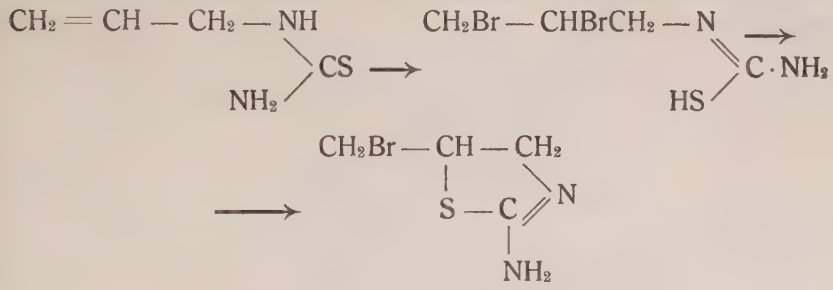
Die von *Hector* isolierte stark basische Substanz dürfte auf folgendem Wege entstanden sein. Die Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd kann natürlich auch den Allylrest angreifen, und dann müssen glykolartige Stoffe entstehen, die ihrerseits leicht einen Ringschluss erleiden können:





Von einem Thiazolderivat dieser Art wäre die Beständigkeit und der stark basische Charakter eher verständlich als vom Allylformamidindisulfid.

Bei der Oxydation in bromwasserstoffsaurer Lösung können durch Addition von Brom an die doppelte Bindung und darauffolgende Ringschlüsse ähnliche Körper entstehen, vergl. *A. E. Dixon*, Journ. Chem. Soc. 69, 17 (1896):



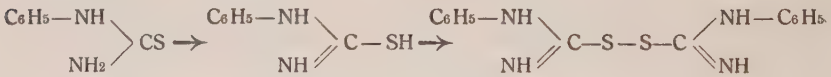
Wegen der hohen Oxydationskraft einer Platinanode in schwefelsaurer Lösung führt hier die elektrolytische Oxydation direkt zur Zerstörung des Allylthioharnstoffs. Es tritt gleich beim Durchschicken des Stromes Kohlendioxydentwicklung auf, wie aus einem Versuch mit geschlossenem Anodenraum hervorgeht.

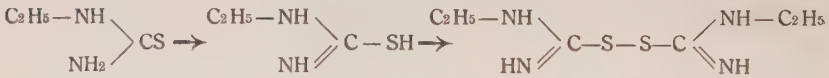
Nach *D. S. Hector*[1]) entsteht bei der Oxydation von Phenylthioharnstoff auf dem Wasserbad in schwach saurer Lösung mit Hydroperoxyd eine Base von ringförmiger Konstitution. Da diese Oxydation unter Abscheidung von Schwefel vor sich geht, so wird zweifellos intermediär ein Phenylformamidindisulfidsalz gebildet. Die Behandlung von Phenylthioharnstoff in Chloroformlösung mit Brom liefert, wie *A. Hugershoff*[2]) gezeigt hat, zunächst ein Bromderivat, das mit Schwefeldioxyd reduziert in Amidobenzothiazol übergeht.

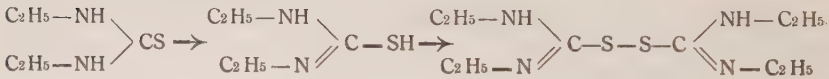
[1]) B. 25, R. 799 (1892).
[2]) B. 34, 3130 (1901); B. 36, 3121 (1903).

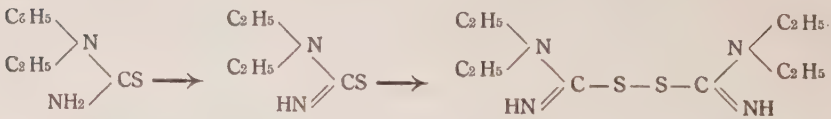
Phenylthioharnstoff gibt unter den gleichen Bedingungen elektrochemisch oxydiert wie Thioharnstoff in salzsaurer Lösung ein Phenylformamidindisulfid-chlorid. Eine analoge Verbindung entsteht mit Äthylthioharnstoff. Sym. Diäthylthioharnstoff wird in perchlorsaurer Lösung mit der berechneten Strommenge zu dem entsprechenden sym. Diäthyl-formamidindisulfid-perchlorat oxydiert. Mit asym. Diäthylthioharnstoff gelang es mir nicht, Formamidindisulfidverbindungen in kristallisiertem Zustande zu erhalten, obwohl ihre Reaktionen in der Lösung zu beobachten waren.

Wenn man die Formeln der verschiedenen alkylierten Thioharnstoffe mit denen der entsprechenden Formamidindisulfid-salze vergleicht,









so sieht man, dass selbst im Falle des sym. Diäthylthioharnstoffs, wo die Formamidindisulfid-Konfiguration nur durch Bildung einer Alkylimidgruppe möglich ist, die Reaktion glatt verläuft, dass aber die Möglichkeit einer Isolierung an die Schwerlöslichkeit der Salze geknüpft ist und darum nicht gelingt im Falle des asym. Diäthylthioharnstoffs, wo doch die Umlagerung in die Pseudoform keinem grossen Widerstand begegnen sollte.

5. Elektrolytische Oxydation von Allylthioharnstoff in salzsaurer Lösung.

3·48 gr Thiosinamin = $^3/_{100}$ Mol, gelöst in 35 cm³ konzentrierter Salzsäure, wurden bei einer Stromstärke von 1 Ampère 2 Stunden 56 Minuten oxydiert wie in Versuch 1. Gegen Schluss der Elektrolyse schied sich an der Platindrahtnetzanode ein weisser kristalliner Körper aus, der nach dem Waschen mit Alkohol und Äther auf dem Tonteller getrocknet wurde. Das Produkt ist leicht löslich in Wasser, wird in der Wärme unter Schwefelbildung zersetzt und verhält sich also wie ein echtes Formamidindisulfidsalz.

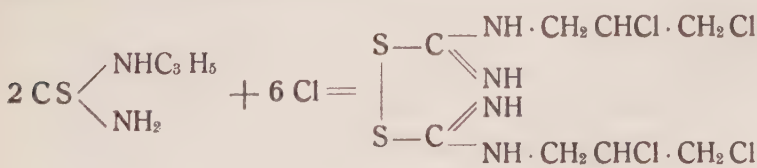
Die Analyse ergab folgende Werte:

0·1643 gr Substanz gaben 0·3142 gr AgCl = 47·31 % Cl
0·1550 gr „ „ 0·1618 gr $BaSO_4$ = 14·34 % S.

Berechnet für $C_8H_{14}N_4Cl_4S_2 \cdot 2HCl$: Cl = 47·80 %, S = 14·41 %.

Die Analysenwerte stimmen mit ziemlicher Genauigkeit auf einen Körper der das 2, 3-Dichlorpropylformamidindisulfidchlorid darstellt. Die Bildung dieses Salzes erfordert für jedes Mol Thiosinamin 3 Farad. Bei Verwenduug von 3·48 gr Ausgangsmaterial sind 144·6 Ampère Minuten zur Oxydation notwendig; angewendet wurden 168·5 Ampère Minuten, also ein Stromüberschuss. Die Stoffausbeute beträgt 3·36 gr = 50·34 % der Theorie.

Da bei der elektrolytischen Oxydation in salzsaurer Lösung gleich von Beginn der Elektrolyse an sich Schwefelsäure bildet, was die Zerstörung eines Teiles der Substanz beweist, so wurde in einem zweiten ganz ähnlichen Versuch die Strommenge auf Grund der erhaltenen Oxydationsprodukte berechnet unter Annahme folgender Bildungsgleichungen:



$$CH_2 = CH - CH_2 - NH \diagdown \atop H_2N \diagup CS + 2H_2O + 4O - CH_2 = CH - CH_2 - NH_2 + NH_3 + CO_2 + H_2SO_4$$

Nach dem Abfiltrieren des festen Dichlorids wurde der gelöst bleibende Anteil in Form des nach dem Alkalisieren und Kochen der mit Wasser verdünnten Mutterlauge ausfallenden Schwefels bestimmt. 3·48 gr = $^3/_{100}$ Mol Thiosinamin gaben so direkt 3·41 gr Chlorid = 51·51 % der Theorie, 0·1465 gr Schwefel entsprechend 2·033 gr Chlorid und ausserdem lieferte das Filtrat beim Fällen mit Bariumchlorid 0·8745 gr Bariumsulfat entsprechend 0·1201 gr Schwefel des angewandten Allylthioharnstoffs.

445·07 gr = 1 Mol Disulfid verlangen zur Bildung 6 Farad

5·443 gr Disulfid also $\frac{6 \times 96540 \times 5 \cdot 443}{445 \cdot 7 \times 60} = 118 \cdot 1$ Ampère-Min.

0·1201 gr S verlangen zur Bildung von H_2SO_4

$$= \frac{8 \times 96540 \times 0 \cdot 1201}{32 \cdot 07 \times 60} = \frac{48 \cdot 22 \text{ Amp.-Min.}}{166 \cdot 32 \text{ Amp.-Min.}}$$

Die auf Grund dieser oben genannten Gleichungen berechnete Strommenge beträgt also insgesamt 166·32 Amp.-Minuten; angewandt wurden 185·2 Amp.-Minuten.

---

6. Elektrolytische Oxydation von Allylthioharnstoff in bromwasserstoffsaurer Lösung.

Die zu diesen Elektrolysen verwendete Bromwasserstoffsäure war ca. 5 fach normal. 3·48 gr Thiosinamin = $^3/_{100}$ Mol wurden in 35 cm³ Bromwasserstoffsäure gelöst und bei einer Stromdichte von 0·03 Amp./cm² 200 Amp.-Minuten eingeleitet. Nach etwa einer halben Stunde hatten sich an der Platinanode weisse Kristallblättchen angesetzt, die beim Weiterelektrolysieren wieder verschwanden. Nachdem eine grosse Menge einer weissen amorphen Substanz ausgefallen war, die zum Teil von roten nach Brom riechenden Partieen durchsetzt war, wurde die Elektrolyse unter-

brochen. Nach mehrstündigem Stehen waren diese Verunreinigungen bis auf Spuren verschwunden. Das weisse Produkt wurde mit Alkohol und Äther gewaschen; es ist in Wasser löslich und reagiert sauer. Die wässrige Lösung wird mit Quecksilberoxyd nicht entschwefelt und erleidet beim Erhitzen keine Zersetzung. Beim Liegen an der Luft färbt sich die feste Substanz rötlich unter teilweiser Zersetzung. Durch Eindunstenlassen des Filtrats dieser amorphen Substanz erhielt ich eine Kristallisation, bestehend aus farblosen Blättchen und kugeligen Aggregaten. Die Ausscheidung des zu Anfang der Elektrolyse entstehenden Stoffes in Kristallblättchen bleibt aus, wenn nicht genügend gekühlt wird. Dieses gut kristallisierte Oxydationsprodukt ist in Wasser sehr leicht löslich und ist, wie seine Zusammensetzung und sein chemisches Verhalten erkennen lassen, das Allylformamidindisulfidbromid. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0·1594 gr Substanz gaben 0·1648 gr AgBr
0·1741 gr „ „ 0·1734 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_8H_{12}N_4S_2 \cdot 2HBr$:	Gefunden:
Br = 40·76 %	44 %
S = 16·36 %	13·68 %

Infolge anhaftender Bromwasserstoffsäure ist der Analysenwert für Brom im Dibromid höher und für Schwefel etwas niedriger gefunden worden, als die aus der Formel berechneten Zahlen verlangen.

Das amorphe weisse Oxydationsprodukt, von dem etwa 6 gr erhalten wurden, zeigt folgenden Brom und Schwefelgehalt:

0·1525 gr Substanz gaben 0·1649 gr AgBr = 64·85 % Br
0·1518 gr „ „ 0·0555 gr $BaSO_4$ = 5·02 % S.

Es stellt wahrscheinlich eine bromierte ringförmige Verbindung vor.

7. Elektrolytische Oxydation von Allylthioharnstoff in schwefelsaurer Lösung.

Die Versuchsanordnung war die gleiche wie in den vorhin beschriebenen Beispielen. Die der Oxydation unterworfene Lösung bestand aus 3·48 gr Thiosinamin in 60 cm^3 normaler Schwefelsäure. Die angewandte Strommenge war 155·8 Amp.-Minuten, die Stromdichte 0·02 Amp./cm^2. Gleich zu Beginn der Elektrolyse trat an der Anode Gasentwicklung auf. Der Elektrolyt wurde dann alkalisch gemacht und mit Äther mehrmals extrahiert. Nach dem Abdampfen desselben blieb ein zäher, gelber Sirup, der nicht weiter untersucht wurde, zurück.

Zur Feststellung der chemischen Natur des an der Anode entwickelten Gases wurde ein Versuch mit geschlossenem Anodenraum vorgenommen. 0·8 gr Thiosinamin wurden in 15 cm^3 2 n. Schwefelsäure gelöst und in einer Tonzelle an einem Platinblech oxydiert. Das entwickelte Gas wurde durch ein Gasentbindungsrohr in Barytwasser geleitet. Nach der Verdrängung der Luft entstand ein starker Niederschlag, herrührend von dem bei der Elektrolyse entwickelten Kohlendioxyd. Thiosinamin wird demnach in schwefelsaurer Lösung anodisch viel weitergehend zerstört als in salzsaurer Lösung.

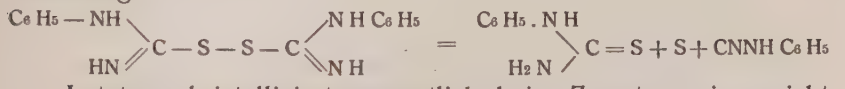
---

8. Elektrolytische Oxydation von Phenylthioharnstoff in salzsaurer Lösung.

Leitet man in eine Lösung von 3·04 gr $= {}^2/_{100}$ Mol Phenylthioharnstoff in 30 cm^3 konz. Salzsäure die zur Darstellung des Disulfids berechnete Strommenge = 32·18 Amp.-Minuten ein, so setzt sich an dem Platindrahtnetz eine weisse Verbindung fest, die bei guter Kühlung den ganzen Inhalt des Elektrolysiergefässes erfüllt*).

*) NB. Phenylthioharnstoff ist in konzentrierter Salzsäure leicht, dagegen in verdünnter schwer löslich.

Die augenscheinlich amorphe Substanz umgibt die Anode als ein dicker Mantel, der die Elektrolysierflüssigkeit in sich hineingesaugt hat. Die Substanz wird nach dem Auswaschen mit Äther und Alkohol auf Tontellern oder durch Abpressen und Liegenlassen zwischen Filtrierpapier und nachher im Exsikkator getrocknet. Sie bildet in festem Zustand käsige Klumpen, die sich teilweise unter Schwefelabscheidung zersetzen. In Berührung mit Wasser zerfällt sie, indem Schwefel abgeschieden wird, in stark salzsäurehaltigem Wasser ist sie zunächst unzersetzt löslich, zerfällt aber beim Erwärmen der Lösung unter Schwefelbildung, wobei Phenylthioharnstoff teilweise zurückgewonnen werden kann nach der Gleichung:



Letzterer kristallisiert namentlich beim Zersetzen einer nicht zu verdünnten Lösung in der Kälte in Nadeln aus. Die Substanz ist also ihrem ganzen chemischen Verhalten nach das Phenylformamidindisulfid-chlorid, das als voluminöser Niederschlag vom Aussehen der Watte ausfällt.

Gemäss dem Einfluss der negativen Phenylgruppe ist das Phenylformamidindisulfid eine viel schwächere Base als das Formamidindisulfid. In der Tat ist die Empfindlichkeit des vorliegenden Chlorids gegen den hydrolysierenden Einfluss des Wassers viel grösser als bei den Salzen des einfachen Formamidindisulfids. Wegen der Schwierigkeit die Substanz in unzersetztem und trockenem Zustande darzustellen, stimmen die Analysenzahlen für Chlor und Schwefel nicht mit den aus der Formel berechneten überein.

0·1579 gr Substanz gaben 0·1368 gr AgCl = 21·43 % Cl
0·1499 gr „ „ 0·1461 gr $BaSO_4$ = 13·39 % S
Berechnet für $C_{14}H_{16}N_4S_2Cl_2$: Cl = 17·09 %, S = 18·90 %.

Der Chlorgehalt wurde wie ersichtlich stets höher und der Schwefelgehalt niedriger als die normalen Werte gefunden, weil man die Substanz nicht von anhaftender Salzsäure völlig befreien kann. Eingeleitet wurden 50·95 Amp. Minuten, notwendig sind 32·18 Amp. Minuten. Die Ausbeute an Chlorid ist ca. 1·4 gr.

9. Elektrolytische Oxydation von Monoäthylthioharnstoff.

Darstellung von Monoäthylthioharnstoffs.

Zur Darstellung von Äthylthioharnstoff wird nach *A. W. Hofmann*[1]) eine alkoholische Lösung von Äthylsenföl mit Ammoniakgas gesättigt. Nach dem Verdunsten der alkoholischen Ammoniaklösung auf dem Wasserbad erstarrt das Ganze zu einem weissen Kristallkuchen von Äthylthioharnstoff, der zerkleinert und im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet wird; er schmilzt bei 107°, der Schmelzpunkt des reinen Produkts ist nach der Literatur 113°. Da die Reinigung des rohen Äthythioharnstoffs nach *A. W. Hofmanns*[2]) Beobachtung wegen seiner grossen Löslichkeit in Wasser und Alkohol Schwierigkeiten bereitet, so wurde für den folgenden Versuch das Rohprodukt vom Schmelzpunkt 107° verwendet.

Elektrolyse.

Der Apparat und die Versuchsanordnung sind gleich wie bei den früher beschriebenen Oxydationen. 3 · 12 gr Monoäthylthioharnstoff = $^3/_{100}$ Mol werden in 30 cm³ konzentrierter Salzsäure gelöst und bei einer Stromdichte von 0 · 03 Amp./cm² 72 · 9 Amp. Minuten eingeleitet; erforderlich sind zur Oxydation 48 · 2 Amp. Minuten. Das sich bildende Äthylformamidindisulfid-chlorid kristallisiert an der Drahtnetzanode und der Tonzelle in Form weisser Nadeln aus. Bei ungenügender Kühlung kann die gebildete Substanz während der Dauer der Elektrolyse gelöst bleiben, sie kristallisiert aber dann schon nach kurzem Einstellen in Eis in reichlicher Menge aus. Das Monoäthylformamidindisulfidchlorid ist in Wasser leicht löslich und ziemlich leicht löslich in Alkohol; es wird deshalb mit starker Salzsäure, in welcher es fast unlöslich ist, gewaschen und auf einem Tonteller getrocknet.

[1]) B. 1, 27 (1868).
[2]) B. 18, 2788 (1885).

Das Chlorid zeigt den gleichen chemischen Charakter wie das Formamidindisulfid-chlorid. Bei grösseren und gut ausgebildeten Kristallen konnte die Verwitterung durch Verlust von Chlorwasserstoff oder von Kristallwasser beim Liegen an der Luft beobachtet werden. Getrocknet stellt dieses Chlorid ein weisses Pulver dar. Ebensowenig wie im vorhergehenden Fall gelang hier die Festlegung der Zusammensetzung des Stoffes durch stimmende Analysenzahlen. Die frisch dargestellte, sowie die längere Zeit im Vakuumexsikkator über festem Kali getrocknete Substanz enthält immer noch überschüssige Salzsäure und es steht dann dem Plus an Chlor ein ungefähr ebenso grosses Minus an Schwefel gegenüber.

Analyse:

0·1699 gr Substanz gaben 0·2089 gr AgCl
0·1763 gr „ „ 0·2393 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_6H_{14}N_4S_2 \cdot 2HCl$:	Gefunden:
Cl = 25·40 %	30·42 %
S = 22·97 %	18·65 %

Man müsste die komplizierte Formel $2C_6H_{14}N_4S_2$, $3HCl$; $2H_2O$ annehmen, um den Analysenzahlen gerecht zu werden. Trotzdem beweist das qualitative Verhalten des Körpers sicher, dass es sich um ein echtes Formamidindisulfidsalz handelt. Die Stoffausbeute beträgt 2·38 gr oder auf $C_6H_{14}N_4S_2 \cdot 2HCl$ berechnet 56·91 %.

10. Elektrolytische Oxydation von sym. Diäthylthioharnstoff.

Darstellung von sym. Diäthylthioharnstoff.

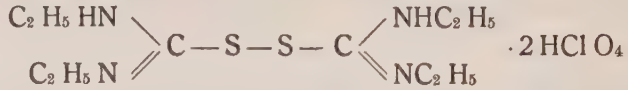
Man gewinnt diesen Körper nach der Vorschrift von *Andreasch* [1]) durch Zusammenbringen von Äthylsenföl und Äthylamin in berechneten Mengen in alkoholischer Lösung. Es findet dabei Erwärmung statt. Dampft man das Lösungsmittel auf dem Wasserbad ab, so erhält man einen farblosen Sirup, der beim

[1]) Monatshefte für Chemie 2, 280 (1880).

Erkalten zu einer weissen kristallinen Masse erstarrt. Der so erhaltene sym. Diäthylthioharnstoff ist rein und schmilzt bei 77°.

Elektrolyse.

Der Elektrolyt besteht aus 2·65 gr sym. Diäthylthioharnstoff = $^2/_{100}$ Mol, gelöst in 40 cm^3 15% iger oder 1·5 normaler Perchlorsäure. Die eingeleitete Strommenge beträgt etwas mehr als das $1^1/_2$ fache der theoretisch erforderlichen, berechnet sind 32·26 Amp. Minuten, angewandt wurden 51·9 Amp. Minuten. Nach ca. zehn Minuten kann die Abscheidung einer gut kristallisierten Verbindung beobachtet werden. Im Verlauf der Elektrolyse tritt an der Anode Gasentwicklung auf, die gegen Ende ziemlich lebhaft wird. Nach dem Waschen mit verdünnter Perchlorsäure wird das erhaltene Salz im Vakuumexsikkator über Kaliumhydroxyd getrocknet. Der Körper ist das zu erwartende sym. Diäthylformamidindisulfid-perchlorat.



Es werden davon 2·08 gr = 44·90% der Stoffausbeute erhalten. Das Salz bildet körnige Kristalle und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Es wird auch aus einer anodisch oxydierten salzsauren Lösung von sym. Diäthylthioharnstoff, welche auch bei hoher Konzentration der Salzsäure kein festes Perchlorat ausscheidet, durch Zusatz von konz. Perchlorsäure namentlich beim Reiben mit dem Glasstab ausgefällt. Wird die feste Substanz vorsichtig erhitzt, so schmilzt sie zunächst und verpufft bei höherer Temperatur. Die wässrige Lösung des Perchlorats zeigt sämtliche Formamidindisulfidsalz-reaktionen. Die zur Gewichtskonstanz im Vakuum über Kaliumhydroxyd getrocknete Substanz gab folgende Werte:

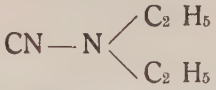
0·1735 gr Substanz gaben 0·1721 gr $BaSO_4$
0·1591 gr „ „ 0·1025 gr AgCl

Berechnet für $C_{10}H_{22}N_4S_2 \cdot 2HClO_4$:	Gefunden:
S = 13·84%	13·63%
Cl = 15·31%	15·94%

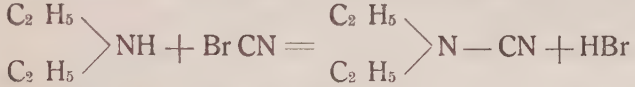
11. Elektrolytische Oxydation von asym. Diäthylthioharnstoff.

Darstellung von asym. Diäthylthioharnstoff.

Asym. Diäthylthioharnstoff wird nach der Methode von *O. Wallach*[1]) gewonnen, indem man zunächst Cyandiäthylamin herstellt.



Letzteres entsteht leicht durch vorsichtiges Zufügen von festem oder in Äther gelöstem Bromcyan in kleinen Portionen zu einer gekühlten ätherischen Lösung von Diäthylamin nach der Gleichung:



Die Hälfte der angewandten Base fällt dann als Bromhydrat aus, die andere Hälfte kombiniert sich mit dem Cyanrest und das entstehende Cyandiäthylamin bleibt in Lösung; es wird nach dem Verdampfen des Äthers und Rektifikation des flüssigen Rückstandes im Vakuum als wasserhelle Flüssigkeit vom Siedepunkt 68° bei 10 mm Druck erhalten. Das erforderliche Bromcyan kann nach dem Verfahren von *R. Scholl*[2]) bequem in beliebigen Mengen hergestellt werden. Man lässt auf 150 gr Brom, das mit einer dünnen Schicht Wasser bedeckt ist, eine Lösung von 65 gr Kaliumcyanid in 120 gr Wasser langsam zutropfen bis die Farbe des Broms nahezu verschwunden ist. Das Reaktionsprodukt bildet einen Kristallbrei und wird aus einer Retorte auf dem Wasserbade in eine mit Eis gekühlte Vorlage überdestilliert. Es siedet bei 65° — 70°.

Beim Sättigen der alkoholischen Lösung des Cyandiäthylamins mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff wird letzterer unter Bildung von asym. Diäthylthioharnstoff addiert. Dieser kristallisiert bei genügender Konzentration der Lösung teilweise aus.

[1]) B. **32**, 1872 (1899).
[2]) B. **29**, 1822 (1896).

Er wird durch Fällen der methylalkoholischen Lösung mit Äther gereinigt und bildet dann Nadeln oder Prismen, die bei 101° — 102° schmelzen.

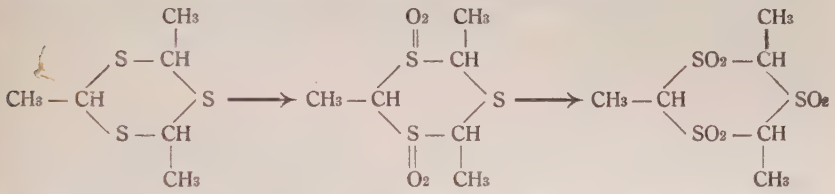
Elektrolyse.

3 gr asym. Diäthylthioharnstoff werden in 30 cm^3 konzentr. Salzsäure gelöst und 52·67 Amp. Minuten durchgeleitet; berechnet sind für 3 gr asym. Diäthylthioharnstoff 36·52 Amp. Minuten. Die Stromdichte betrug 0·03 Amp./cm^2. Das gebildete Formamidindisulfidsalz bleibt in Lösung. Beim Eindunsten eines Teiles des Elektrolyten im Vakuum über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur hinterblieb ein farbloser zäher Sirup, der in Wasser sich leicht löste und mit Alkalien die Formamidindisulfid-Reaktionen gab.

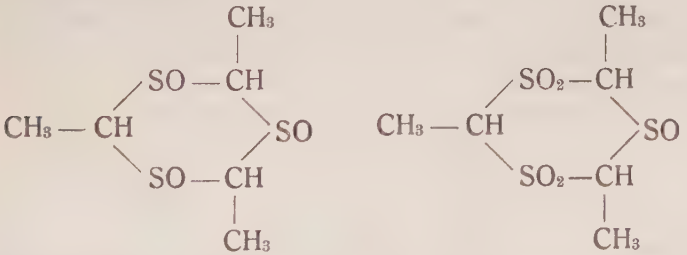
Es war nicht möglich, weder das Chlorid, noch ein anderes Salz in festem kristallisiertem Zustand zu gewinnen, doch ist in der Auffassung des Stoffes als Formamidindisulfidsalz kein Zweifel möglich.

III. Elektrolytische Oxydation von ß-Trithioacetaldehyd.

Bei der chemischen Oxydation von ß-Trithioacetaldehyd mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung entstehen nach *E. Baumann, E. Fromm* und *E. Lomnitz*[1]) Trimethyltrimethylendisulfonsulfid und Trimethyltrimethylentrisulfon



nebeneinander, wodurch der Beweis für die ringförmige Struktur dieser Verbindungen erbracht wurde. *J. Guareschi*[2]) der schon früher diese Reaktionen untersucht hatte, glaubt bei der Oxydation noch das Trimethyltrimethylentrisulfoxyd und das Trimethyltrimethylendisulfonsulfoxyd



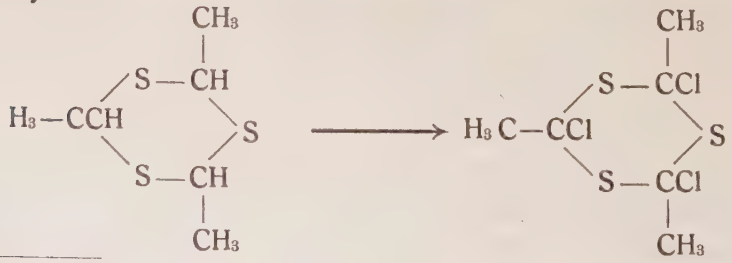
erhalten zu haben; diese Körper sind von *E. Baumann* und seinen Mitarbeitern nicht mehr gefunden worden und die vermeintlichen Beobachtungen *Guareschi's* sind wohl auf die Verwendung von unreinem Ausgangsmaterial zurückzuführen.

[1]) B. 22, 2606 (1889), B. 26, 2074 (1893), B. 27, 1663 (1894).

[2]) Annalen der Chemie 222, 301 (1884).

Auch die ebenfalls ringförmig gebauten Stoffe Trithioformaldehyd und Trithioaceton sind von *R. Camps* [1]) in gleicher Weise mit Permanganat zu den entsprechenden Disulfonsulfiden und Trisulfonen oxydiert worden. Mit Ausnahme der alkylierten Disulfonsulfide sind bei allen derartigen Trisulfonen und Disulfonsulfiden die Wasserstoffatome der zwischen zwei der Sulfurylgruppen stehenden Methylene saurer Natur; sie lassen sich durch Alkalimetalle und mit deren Hilfe unter Anwendung von Halogenalkylen durch Alkyle ersetzen. Wie *R. Camps* [2]) für das Trimethylendisulfonsulfid und Trimethylentrisulfon und *E. Lomnitz* [3]) für das Trimethyltrimethylentrisulfon bewiesen haben, sind die sechs Wasserstoffatome der beiden ersterwähnten und die drei Wasserstoffatome der letztgenannten Verbindung durch Halogen ersetzbar und zeigen also auch in dieser Hinsicht grosse Beweglichkeit.

Die elektrolytische Oxydation von β-Trithioacetaldehyd ist schon von *Wenk* [4]) versucht worden, der den Körper in mit Salzsäuregas gesättigtem Eisessig bei Ausschluss von Wasser an Graphitelektroden mit der für die Bildung des Trimethyltrimethylentrisulfons nötigen Strommenge oxydierte. Er bekam als Oxydationsprodukt ein an der Luft sich rasch dunkel färbendes Öl, das er als Trimethyltrimethylendisulfoxydsulfid ansah. Nach meinen Beobachtungen besteht aber die Wirkung des Stromes auf diese Verbindung hauptsächlich in einer Chlorierung, nicht in einer Oxydation: es entsteht dreifach chlorierter β-Trithioacetaldehyd.



[1]) B. 25, 233 (1892).
[2]) B. 25, 247 (1892).
[3]) B. 27, 1678 (1894).
[4]) B. 45, 1381 (1912).

Das Chlorierungsprodukt ist ein Öl vom Siedepunkt 85° — 87° bei 10 mm Druck und bildet sich durch Einleiten von 606 Amp. Minuten, also etwas mehr als 7 1/2 Farad auf ein Mol Substanz.

Auf rein chemischem Wege gibt ß-Trithioacetaldehyd bei der Chlorierung unter Wasserausschluss farblose niedrig siedende flüssige Produkte, die wahrscheinlich Mischungen von Spaltprodukten sind, neben geringen Mengen eines Öles das in Bezug auf Siedepunkt und Zusammensetzung dem auf elektrochemischen Wege erhaltenen Öl nahe kommt. Demnach scheint die elektrochemische Chlorierung unter Schonung des Trithioacetaldehydmoleküls zu verlaufen, während die chemische Chlorierung so energisch vor sich geht, dass der Kohlenstoffschwefelring zum Teil zerstört wird.

12. Elektrolytische Chlorierung von ß-Trithioacetaldehyd bei Wasserausschluss.

Der zu diesen Versuchen benutzte Apparat besteht aus einem runden Elektrolysierstutzen von 150 cm^3 Inhalt; in diesen ist ein grosser flacher Bimsteinstopfen eingeschliffen, der fünf Durchbohrungen enthält. In die Löcher sind zwei rechtwinklig gebogene Glasröhren eingedichtet, von denen die eine dicht unter dem Stopfen endet, die andere bis an den Boden des Gefässes reicht und die als Gaszu- und ableitungsrohr dienen. Die drei übrigen Bohrungen dienen zur Befestigung von drei 3,5 cm breiten und 7 cm langen Graphitelektroden, welche mit ihren runden Stielen durch die Öffnungen gesteckt und mit Asbestwasserglaskitt eingedichtet sind. Die beiden äusseren Graphitplatten dienen als Anode, die mittlere als Kathode.

Beim Beginn eines Versuchs werden 9 gr ß-Trithioacetaldehyd = 1/20 Mol mit 100 cm^3 mit Salzsäuregas gesättigtem Eisessig zusammengebracht. Die Substanz löst sich nur zum kleineren Teil. Das Elektrolysiergefäss wird von aussen mit kaltem Wasser

gekühlt. Die anodische Stromdichte beträgt 0·04 Amp./cm². Durchgesandt werden 606 Amp.-Minuten, für die Bildung eines Trichlortrithioacetaldehyds nach der Gleichung

$$C_6H_{12}S_3 + 6\,Cl = C_6H_9Cl_3S_3 + 3\,HCl$$

berechnet sich die Strommenge zu 483 Amp.-Minuten; es kamen also rund fünf Viertel der berechneten Strommenge zur Verwendung. Während der Dauer des Elektrolysierens wird zur Aufrechterhaltung der Salzsäurekonzentration ein regelmässiger Salzsäuregasstrom eingeleitet, welcher zugleich das Durchrühren des Elektrolyten besorgt. Nach ungefähr einer Stunde ist der am Boden liegende ungelöste *β*-Trithioacetaldehyd verschwunden. Die Temperatur betrug durchschnittlich 30°. Die meist dunkel gefärbte Lösung wird vorerst durch Abdestillieren im Vakuum auf dem Wasserbad vom Eisessig befreit. Der übergegangene Eisessig lässt beim Verdünnen mit Wasser eine kleine Menge eines farblosen Öles von stechendem Geruch ausfallen, das in Berührung mit Wasser verharzte: es wurde nicht näher untersucht.

Der ölige Rückstand von der Vakuumdestillation wird mit Wasser verdünnt und mit Kristallsoda von den letzten Spuren Essigsäure und etwa gebildeter Sulfosäure befreit und wieder mit Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird die ätherische Lösung durch Abdestillieren vom Äther befreit. Zurück bleibt ein dunkel aussehendes Öl, das ca. 11 gr wiegt und nun im Vakuum fraktioniert wird. Das bis 100° bei 10 mm Druck übergehende gelb gefärbte Öl wird mehrere Male wieder für sich destilliert, wobei es zum grössten Teil zwischen 85°—87° bei 10 mm Druck übergeht. Das Höhersiedende von der ersten Fraktionierung besitzt keinen einheitlichen Siedepunkt. Es liefert bei der Destillation ein gelbes Öl, das an der Luft sich etwas dunkler färbt. Die Flüssigkeit vom Siedepunkt 85°—87°, die schliesslich in einer Ausbeute von ca. 4 gr erhalten wird, ist schwach gelb gefärbt und besitzt einen widerwärtigen anhaftenden und stechenden Geruch; sie ist schwerer als Wasser. In Wasser, Säuren und Alkalien ist das Öl unlöslich, dagegen leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Mit wässrigen Lösungen von Sublimat oder Mercuronitrat geschüttelt, liefert das Öl gelblich

aussehende amorphe Niederschläge, von denen sich der mit Mercuronitrat erzeugte beim Stehen unter Entwicklung von Stickoxyden und unter Hinterlassung eines schwer löslichen Produkts zersetzt. Beide Fällungen sind in den üblichen organischen Solventien unlöslich und selbst gegen die Einwirkung konzentrierter heisser Salzsäure oder Salpetersäure beständig.

Analysiert zeigt die Flüssigkeit vom Siedepunkt 85°—87° die Zusammensetzung eines Trichlortrithioacetaldehyds:

I.

0·1714 gr Substanz gaben 0·2523 gr Ag Cl
0·1714 gr „ „ 0·4134 gr $BaSO_4$
0·2193 gr „ „ 0·2028 gr CO_2
„ „ „ 0·0788 gr H_2O

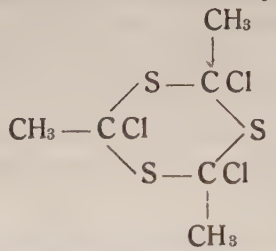
II.

0·2065 gr Substanz gaben 0·3048 gr Ag Cl
0·1487 gr „ „ 0·3539 gr $BaSO_4$
0·1560 gr „ „ 0·1486 gr CO_2
„ „ „ 0·0563 gr H_2O

Berechnet für $C_6H_9S_3Cl_3$:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 25·38 %	25·22 %	25·98 %
H = 3·20 %	4·02 %	4·03 %
S = 33·92 %	33·13 %	32·70 %
Cl = 37·50 %	36·41 %	36·51 %

Wie aus diesen Zahlen hervorgeht, ist das Produkt der Elektrolyse sauerstoffrei. Mit Natriumamalgam in wässriger alkoholischer Lösung reduziert, wird die Verbindung zum Teil aufgespalten, wie aus der Silbersulfidfällung mit Silbernitratlösung ersichtlich ist. Bei der Reduktion in alkoholischer salzsaurer Lösung mit Zinn findet die Zerlegung des Öles namentlich in der Wärme unter starker Schwefelwasserstoffentwicklung statt.

Nach allen Reaktionen ist kaum daran zu zweifeln, dass das Produkt der elektrochemischen Chlorierung ein dreifach chlorierter Abkömmling des Trithioacetaldehyds ist, von der Formel:



Die Analysenzahlen würden selbstverständlich auch eine monomere Formel C_2H_3ClS zulassen, die man als Thioacetylchlorid auflösen könnte. Doch müsste ein derartiges Produkt einen niedern Siedepunkt haben und gegen Wasser sehr unbeständig sein, was vom vorliegenden Öl nicht gesagt werden kann.

Auffallend erscheint der flüssige Aggregatzustand und der relativ niedrige Siedepunkt des Körpers, wenn man ihn mit den Konstanten des *ß*-Trithioacetaldehyds vergleicht. Man könnte auch auf Grund dieser Zahlen an ein *α*-Chlor-äthyldisulfid

$$CH_3 — CHCl — S — S — CHCl — CH_3$$

denken*), dessen Zusammensetzung $C_4H_8Cl_2S_2$ (25 · 11 % C, 4 · 22 % H, 37 · 11 % Cl und 33 · 56 % S) sich mit den gefundenen Analysenzahlen vertragen würde. *H. Klinger*[1]) hat ja auch festgestellt, dass der „flüssige Thiacetaldehyd" bei der Destillation Äthyldisulfid liefert. Aber ein chloriertes Äthyldisulfid würde bei der Reduktion mit Natriumamalgam das *α*-Chlormercaptan liefern, das sich durch Merkaptanreaktionen leicht zu erkennen geben müsste. Ausserdem erfordert eine Spaltung des Trithioacetaldehyds durch Chlor zu *α*-Chloräthyldisulfid

$$2\,C_6H_{12}S_3 + 6\,Cl = 3\,C_4H_8Cl_2S_2$$

den Verbrauch von nur der Hälfte der Strommenge, die zur Chlorsubstitution nach der obigen Gleichung notwendig ist. Nur eine Molekulargewichtsbestimmung würde volle Gewissheit verschaffen können.

*) Vergleiche das isomere *ß*-Chloräthyldisulfid $(CH_2Cl — CH_2 — S)_2$ von Guthrie: Annalen der Chemie 119, 91 (1861).

[1]) B. 32, 2194 (1839).

13. Chemische Chlorierung von β-Trithioacetaldehyd.

18 gr β-Trithioacetaldehyds = $^1/_{10}$ Mol wurden in 150 cm^3 Eisessig gebracht und unter Kühlung bis zur Sättigung Chlor eingeleitet. Die Substanz ging allmählich in Lösung über. Die nach vollendeter Reaktion intensiv gelbe und an der Luft infolge des Gehaltes an Salzsäure stark rauchende Flüssigkeit wurde unter vermindertem Druck zur Entfernung des Eisessigs destilliert. Der übergehende Eisessig gab, mit Wasser gefällt, eine milchige Trübung, veranlasst durch die Abscheidung einer farblosen stechend riechenden Flüssigkeit, die dem bei der Elektrolyse erhaltenen Öl in seinen äussern Eigenschaften ähnlich ist und nicht näher untersucht wurde. Das Produkt verharzte bei längerem Stehen in Gegenwart von Wasser.

Die im Kolben nach dem Abdestillieren des Eisessigs verbleibende Flüssigkeit gab bei der Verdünnung mit Wasser die Abscheidung eines Öles, das nach dem Neutralisieren mit Soda und Ausäthern im Vakuum fraktioniert zwei Fraktionen lieferte, die eine bis 75°, die andere von 75—100°. Die rückständige Flüssigkeit spaltete bei ca. 120° unter gewöhnlichem Druck Salzsäure ab. Die niedriger siedende Fraktion, der Menge nach die grösste und diejenige, welche bei der Fraktionierung des elektrolytisch dargestellten Chlorierungsprodukts fehlte, lieferte eine wasserhelle, leichtbewegliche und unangenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 55°—60° bei 10 mm Druck. Die höhersiedende Fraktion nochmals destilliert, gab nur ganz wenig der zwischen 85°—87° bei 10 mm Druck übergehenden Flüssigkeit, die dem elektrochemisch dargestellten Produkt in Geruch und Aussehen ganz ähnlich ist.

Beide Chlorierungsprodukte des chemischen Versuchs sind in Wasser unlöslich, aber löslich in Alkohol und Äther. Beim Schütteln mit Merkurichloridlösung geben beide einen gelblichweissen amorphen Niederschlag wie der elektrolytisch chlorierte β-Trithioacetaldehyd.

Analyse der Flüssigkeit vom Siedepunkt 55°—60° bei 10 mm
0·1691 gr Substanz gaben 0·2136 gr AgCl = 31·25% Cl.
0·2020 gr „ „ 0·1870 gr $BaSO_4$ = 12·72% S.

Analyse der Flüssigkeit vom Siedepunkt 85°—87° bei 10 mm
0·2075 gr Substanz gaben 0·3168 gr AgCl = 37·77% Cl.
0·0759 gr „ „ 0·1615 gr $BaSO_4$ = 29·23% S.

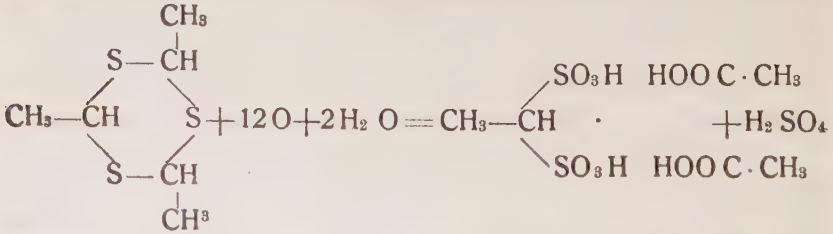
Die niedrig siedende Fraktion stellt vermutlich eine Mischung verschieden chlorierter Produkte vor.

Die wichtigste Beobachtung bei dem Versuch der chemischen Chlorierung des β-Trithioacetaldehyds ist die, dass Chlorwasserstoff gebildet wird, dass also eine Substitutionsreaktion und nicht eine Additionsreaktion vorliegt, was für die Formel des chlorierten Trithioacetaldehyds und gegen die Formel des α-Chloräthyldisulfids spricht.

---

14. Elektrolytische Oxydation von β-Trithioacetaldehyd in wasserhaltiger Lösung.

3·6 gr β-Trithioacetaldehyd = $^2/_{100}$ Mol wurden in einer Mischung von 20 cm^3 konz. Salzsäure und 80 cm^3 Eisessig in dem in der zuletzt beschriebenen Elektrolyse benutzten Apparat mit Graphitelektroden mit dem $1\,^1/_2$ fachen der für die Bildung von Äthylidendisulfosäure notwendigen Strommenge elektrolytisch oxydiert. Berechnet sind nach der Gleichung 771·0 Amp.-Minuten

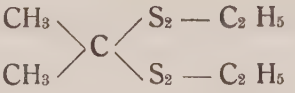


angewandt wurden 1140 Amp.-Minuten. Die Stromdichte war 0·04 Amp./cm^2.

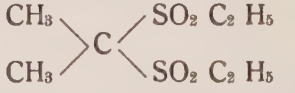
Die Lösung wurde von dem durch teilweise Zerstörung der Substanz gebildeten Harz befreit und im Vakuum durch Abdestillieren des Eisessigs eingeengt. Die rückständige Lösung wurde auf dem Wasserbad durch öfteres Verdünnen mit Wasser und Abdampfen von Essigsäure und Salzsäure befreit. Nach dem Behandeln mit Bariumcarbonat und Abdampfen der Salzlösung erhielt ich 2·63 gr weisses Bariumsalz. Die aus mehreren Elektrolysen gesammelte Substanz wurde zur Reinigung mit Alkohol am Rückflusskühler erhitzt, wobei sich nur sehr wenig auflöste. Durch Zusatz von nur wenig Wasser aber ging das Salz in Lösung über und kristallisierte beim Erkalten in weissen Blättchen aus. Das zweimal umkristallisierte Salz enthält 33·82% Ba und 1 Mol Kristallwasser, äthylidendisulfosaures Barium besitzt dagegen 36·19% Ba und 3 Mol Kristallwasser, vorausgesetzt, dass das Salz durch Fällen der wässrigen Lösung mit Alkohol dargestellt worden ist. Der Bariumgehalt sowie die Löslichkeit des elektrolytischen Produkts zeigen, dass es offenbar eine vom äthandisulfosaurem Barium verschiedene Substanz ist.

IV. Elektrolytische Oxydation von Acetonäthylmerkaptol.

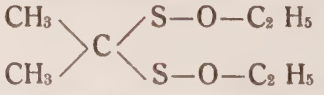
Das Acetonäthylmerkaptol



ist nach den Angaben von *E. Baumann*[1]) eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche bei gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung destilliert werden kann. Im Vakuum ist sie dagegen nach meinen Beobachtungen unzersetzt destillierbar und geht bei 75° unter 12 mm Druck über. Bei der Oxydation in schwefelsaurer Lösung entsteht aus dem Merkaptol mit Permanganat, wie *Baumann*[2]) gezeigt hat, das Sulfonal, welches *W. Wenk*



bei der elektrolytischen Oxydation nicht hat erhalten können. *Wenk* hat Acetonäthylmerkaptal in mit Salzsäuregas gesättigtem Eisessig mit dem $1^1/_2$fachen der für die Bildung des entsprechenden Sulfoxyds, des Di-Äthylthionyl-2,2- propans berechneten Strom-



menge oxydiert. Nach der Aufarbeitung bekam er als Oxydationsprodukt eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit vom Siedepunkt 134° — 135° bei 14 mm Druck. Er nahm an, dass die Substanz das Di-Äthylthionyl - 2,2 - propan sei, da sie

[1]) B. **18**, 887 (1885).
[2]) B. **19**, 2806 (1886).

bei der Reduktion in Merkaptol und bei der Oxydation in Sulfonal sich überführen liess.

Zur weiteren Aufklärung dieses Oxydationsverlaufs habe ich unter den von *Wenk* angewandten Bedingungen Acetonäthylmerkaptol elektrolytisch oxydiert und dabei auch eine Flüssigkeit erhalten, welche bei 123° — 124° unter 11 mm Druck siedet; aber es handelt sich, wie durch Analysen festgestellt wurde, nicht um das Diäthyl-thionyl-2,2-propan, sondern der erhaltene Stoff ist Diäthyldisulfoxyd. Auch die übrigen Eigenschaften des Körpers sind mit dieser Auffassung in Übereinstimmung: das spez. Gewicht wird von *H. Kopp* [1]) angegeben zu 1·24, während das durch elektrochemische Oxydation erhaltene Produkt ein spez. Gewicht von 1·199 bei 19°·5 bezogen auf Wasser von 15° aufweist. Das spez. Gewicht des Diäthyldisulfoxyds ist grösser als das des Acetonäthylmercaptols, dessen Dichte unter vergleichbaren Bedingungen gemessen, nach meiner Bestimmung 0·949 beträgt. Danach ist also entgegen *Wenks* Ansicht bei der elektrolytischen Oxydation des Merkaptols Spaltung eingetreten unter Bildung von Aceton und Diäthyldisulfid, das seinerseits an der Anode in Diäthyldisulfoxyd verwandelt wird nach folgenden Gleichungen:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>\!C\!<\!\begin{array}{l} S-C_2H_5 \\ S-C_2H_5 \end{array} + O = \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>\!CO + \begin{array}{l} S-C_2H_5 \\ S-C_2H_5 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} C_2H_5-S \\ C_2H_5-S \end{array} + 2\,O = \begin{array}{l} C_2H_5-SO \\ C_2H_5-SO \end{array}$$

Eine weitere Bestätigung für diesen Reaktionsverlauf bietet auch die Oxydation von Acetonäthylmerkaptol in Eisessiglösung bei Zimmertemperatur mit der berechneten Menge Wasserstoffsuperoxyd nach der Methode von *Hinsberg* [2]). Wird nämlich das Merkaptol auf diese Weise behandelt, so entsteht Diäthyldisulfid. Die Spaltung kann deshalb nicht als eine Verseifung, hervorgebracht durch das Lösungsmittel Eisessig oder durch die

[1]) Annalen der Chemie 35, 344 (1840).
[2]) B. 41, 2836 (1908).

Salzsäure angesehen werden, sondern nur als oxydativer Eingriff, wobei wie, so häufig, die elektrolytische Oxydation und die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd den gleichen Verlauf nehmen.

15. Elektrolytische Oxydation von Acetonäthylmerkaptol bei Wasserausschluss.

8·21 gr Acetonäthylmerkaptol[1]) = $^5/_{100}$ Mol werden in 100 cm^3 mit Salzsäuregas gesättigtem Eisessig in dem schon beim Trithioacetaldehyd verwendeten Apparat mit Graphitelektroden und Bimsteinstopfen mit 540 Amp. Minuten, also mehr als dem $1\,^1/_2$ fachen der für Zuführung von zwei Sauerstoffatomen notwendigen Strommenge behandelt. Nach den oben gegebenen Gleichungen sind drei Sauerstoffatome nötig. Die anodische Stromdichte ist 0·04 Amp./cm^2. Durch Einleitung gasförmiger Salzsäure wird dafür gesorgt, dass die Säurekonzentration und damit das Leitvermögen des Elektrolyten gleich bleibt. Während der Elektrolyse wird mit Wasser gekühlt. Die Temperatur des Elektrolyten beträgt 25° — 35°. Nach beendeter Oxydation wird der Eisessig bei gewöhnlichem Druck abdestilliert. Es hinterbleibt eine dunkle Flüssigkeit, welche in einen Scheidetrichter übergeführt und mit Wasser versetzt ein fast schwarz aussehendes Öl abscheidet. Es wird mit Soda entsäuert und mit Äther aufgenommen. Nach dem Abdampfen des Äthers erhält man bei mehrmaliger Destillation im Vakuum im Ölbad 2·30 gr eines bei 123° — 124° unter 11 mm Druck siedenden schwach gelb gefärbten Öles von unangenehmen Geruch. Es liefert mit Zinn und alkoholischer Salzsäure reduziert, sofort das leicht flüchtige Äthylmerkaptan, das als Quecksilbersalz vom Schmelzpunkt 76° — 77° identifiziert wurde. Das Öl ist schwerer als Wasser; sein spez. Gewicht mit der Westphal'schen Wage bestimmt ergab sich zu 1·199.

[1]) Wir verdanken das Präparat den Farbenfabriken vorm. A. Baeyer & Co. in Elberfeld.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0·2058 gr Substanz gaben 0·2337 gr CO_2
0·2211 gr „ „ 0·2490 gr CO_2
0·2174 gr „ „ 0·2404 gr CO_2 und 0·1216 gr H_2O
0·1816 gr „ „ 0·1974 gr CO_2 „ 0·1000 gr H_2O
0·2164 gr „ „ 0·6527 gr $BaSO_4$
0·2082 gr „ „ 0·6035 gr $BaSO_4$

Berechnet für:	Gefunden:			
$C_4H_{10}S_2O_2$:	I	II	III	IV
C = 31·12%	30·97%	30·71%	30·16%	29·65%
H = 6·54%			6·25%	6·16%
S = 41·59%	41·44%	41·25%		

Die beiden ersten Kohlenstoffbestimmungen wurden nach der Methode von *S. Hilpert*[1]) durch Verbrennen der Substanz in feuchtem Sauerstoff erhalten, um Explosionen zu vermeiden, wie sie *Wenk* seinerzeit beobachtet hatte. Später fand ich, dass die Substanz bei genügender Sorgfalt in trockenem Sauerstoff verbrannt werden kann. Der gleich zu Anfang der Aufarbeitung der Elektrolyse abdestillierte Eisessig gibt mit Wasser verdünnt und mit Soda neutralisiert nach dem Ausäthern gelbe, unangenehm riechende, mit Wasserdampf leicht flüchtige ölige Gemische von schwefelhaltigen Abbauprodukten des Merkaptols, die mit Zinn und alkoholischer Salzsäure reduziert ebenfalls Äthylmerkaptan liefern.

16. Oxydation von Acetonäthylmerkaptol mit Wasserstoffsuperoxyd.

8·21 gr Merkaptol = $^5/_{100}$ Mol werden in 30 cm^3 Eisessig gelöst und mit 7·5 gr, etwas mehr als der berechneten Menge, 30%igem Wasserstoffsuperoxyd (berechnet sind 5·33 gr) oxydiert.

[1]) B. **46**, 949 (1913).

Die Zugabe des Wasserstoffsuperoxyds muss vorsichtig in kleinen Portionen und unter Kühlung geschehen, damit nicht durch Wärmeentwicklung das Merkaptol teilweise verflüchtigt wird. Man lässt $2\,^1/_2$—3 Tage stehen. Der Merkaptolgeruch ist dann beinahe nicht mehr bemerkbar. Zur Aufarbeitung wird Wasser zur Lösung gegeben und mit Wasserdampf destilliert. Es geht gleich mit den ersten Anteilen eine farblose übel riechende Flüssigkeit über. Das Destillat wird mit Soda neutralisiert und nach dem Extrahieren mit Äther und Trocknen mit Natriumsulfat auf dem Wasserbad unter vermindertem Druck rektifiziert, man erhält so 2·47 gr einer farblosen Flüssigkeit, welche unter 11 mm Druck bei 46° übergeht. Wie eine Schwefelbestimmung und der Siedepunkt zeigen, ist die Flüssigkeit Diäthyldisulfid, das unter gewöhnlichem Druck bei 151° siedet.

Analyse:

0·2002 gr Substanz gaben 0·7603 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_4H_{10}S_2$:	Gefunden:
S = 52·48 %	52·17 %

V. Elektrolytische Oxydation von Diphenylsulfid.

Diphenylsulfid wird nach den Beobachtungen von *Sjöstedt*[1]) in Eisessigsalzsäurelösung an einer Platinanode mit fast dem Doppelten der berechneten Strommenge nahezu quantitativ ins Sulfon verwandelt. Die Gewinnung des Diphenylsulfoxyds in erheblichen Mengen gelang aber *Sjöstedt* weder bei Anwendung kleinerer Strommengen noch bei Stromüberschüssen. Er nahm darum an, dass intermediär gebildetes Sulfoxyd direkt zum Sulfon oxydiert wird.

Wie ich feststellen konnte, gelingt die elektrolytische Umwandlung von Diphenylsulfid zu Sulfoxyd mit genau derselben Leichtigkeit, wie sie bei den bis jetzt untersuchten symmetrischen und unsymmetrischne Sulfiden und Disulfiden erfolgt. Selbst bei Anwendung der für die Bildung des Sulfons notwendigen Strommenge entsteht unter den von mir gewählten Versuchsbedingungen hauptsächlich Sulfoxyd. Eine glatte Bildung des Sulfons direkt aus dem Sulfid bekam ich selbst bei Anwendung doppelter und dreifacher Stromüberschüsse nicht. Dagegen liess sich das reine Sulfoxyd für sich oxydiert bequem in das Sulfon überführen.

Da die direkte Oxydation von Phenylsulfid bis zum Sulfon nicht so leicht gelang, glaubte ich diese Tatsache der Reduzierbarkeit des Sulfoxyds zuschreiben zu müssen, da ich bei den Oxydationen ohne Tonzelle gearbeitet hatte. Wie der Versuch lehrt, lässt sich in der Tat das Sulfoxyd an einer Bleikathode zum Sulfid reduzieren, indessen verläuft diese Reduktion bloss etwa zur Hälfte und es ist anzunehmen, dass an den bei den

[1]) Ph. Sjöstedt. Dissertation Basel. 1910 S. 40.

Hauptversuchen verwendeten Platin- und Kupferkathoden die Reduktion noch schlechter verläuft. Eine mit Diaphragma unternommene elektrolytische Oxydation hatte denn auch keinen wesentlich bessern Erfolg. Selbst bei Anwendung grosser Stromüberschüsse bildeten sich eben relativ viel ölige Nebenprodukte, die den Strom auf sich lenken und die bei der Kristallisation von Sulfoxyd und von Sulfon störend wirken. Aus diesen Angaben geht demnach hervor, dass der von *Sjöstedt* in verd. Lösung beobachtete Oxydationsverlauf des Phenylsulfids zum Sulfon leicht und quantitativ erfolgt, wogegen eine Konzentrationszunahme des Elektrolyten an Sulfid die Bildung des Sulfoxyds begünstigt.

---

17. Elektrolytische Oxydation von Phenylsulfid zu Phenylsulfoxyd.

3·72 gr Diphenylsulfid $= {}^{2}/_{100}$ Mol werden in 55 cm^3 Eisessig gelöst unter Zufügung von 5 cm^3 konz. Salzsäure. Der Apparat besteht aus einer Platindrahtnetzanode und einem Kupferkolben als Kathode, der zugleich als Rührer dient. Das Elektrolysiergefäss ist ein Becherglas, welches in einer mit Wasser gefüllten Porzellanschale steht, in der eine von Wasser durchflossene Bleischlange für Kühlung sorgt. Die durchgesandte Strommenge beträgt etwas mehr als für die Bildung des Sulfoxyds notwendig ist: erforderlich sind 64·4 Amp.-Minuten, angewandt wurden 73·87 Amp.-Minuten. Die anodische Stromdichte ist 0·02 Amp./cm^2. Die gelb gefärbte Lösung wird durch Destillation im Vakuum vom Eisessig befreit. Der im Kolben zurückgebliebene ölige Rückstand wird mit heissem Wasser in eine starkwandige Flasche gespült, kräftig durchgeschüttelt und dann abgekühlt. Das dunkel gefärbte Öl wird dadurch fein emulgiert und von dem hartnäckig festgehaltenen Eisessig befreit, und erstarrt dann in runden kristallinischen Tropfen, wenn die Kühlung womöglich während des Schüttelns erfolgt. Die Substanz wird mit Wasser gewaschen und

in dünner Schicht auf Tontellern von dem letzten Rest öliger Verunreinigungen befreit. Sie stellt in trockenem Zustand ein grauweisses Pulver vor, das aus heissem Ligroin in hübschen salmiakähnlich gefiederten Kristallen vom Schmelzpunkt 70°—71° gewonnen wird. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 3·30 gr oder 81·62% Stoffausbeute.

Es mögen hier noch einige Versuche aufgeführt werden, bei denen die Strommengen verschieden sind.

Angew. Substanz:	Strommenge:	Ausbeute:
3·72 gr in 55 cm³ + 5 cm³ konz. HCl	73·87 Amp.-Min.	3·30 gr
do.	95·63 „	2·72 gr
3·72 gr in 100 cm³ + 25 cm³ konz. HCl	154·8 „	2·27 gr
4·65 gr in 70 cm³ + 25 cm³ konz. HCl	102·4 „	3·50 gr

Die an vorletzter Stelle stehende Elektrolyse wurde ohne Rührung unter Verwendung eines Platinbleches als Kathode durchgeführt. In der letzt erwähnten Elektrolyse wurde ein Diaphragma angewendet. Die Ausbeute an Sulfoxyd nimmt, wie man aus diesen vier Versuchen ersieht, mit zunehmender Ampère-Minuten-Anzahl ab. Die Anwendung eines Diaphragmas ist ohne Einfluss auf die Ausbeute.

---

18. Elektrolytische Reduktion von Phenylsulfoxyd zum Sulfid.

Die zu reduzierende Lösung besteht aus 3·03 gr Sulfoxyd = 0·015 Mol, gelöst in einer Mischung von 30 cm³ Eisessig und 3 cm³ konz. Salzsäure. Kathode ist ein Bleikolben, der gleichzeitig als Rührer wirkt. Der Kathodenraum besteht aus einer Tonzelle, die aussen von der Anode, einem Platindrahtnetz, umgeben wird. Im Anodenraum befindet sich verdünnte Salzsäure. Die berechnete Strommenge beträgt 48·33 Amp.-Minuten, durchgeschickt wurden 151·3 Amp.-Minuten. Die Temperatur im Kathodenraum hält sich zwischen 30°—35°. Nach Entfernung des Eisessigs wird mit Wasser verdünnt, entsäuert und mit Äther aufgenommen.

Durch Abdampfen des Lösungsmittels bekommt man dann 2·45 gr Rohöl, aus dem durch Destillation im Vakuum 1·60 gr oder 57·30% der Theorie an Phenylsulfid isoliert werden können.

---

19. Elektrolytische Oxydation von Phenylsulfid zum Sulfon.

I. Versuch.

Die zu oxydierende Lösung ist eine Mischung von 100 cm^3 Eisessig und 25 cm^3 konz. Salzsäure, in welcher 3·72 gr Phenylsulfid = $^2/_{100}$ Mol aufgelöst werden. Der Apparat besteht aus einer zylindrischen Platindrahtnetzanode und einer zentral befestigten schmalen Platinblechkathode. Durch Einstellen des Gefässes in kaltes Wasser wird für Kühlung gesorgt. Die eingeleitete Strommenge betrug 229·4 statt 128·7 Amp.-Minuten, die anodische Stromdichte 0·02 Amp./cm^2. Der Eisessig wird soweit wie möglich abgedampft und die rückständige ölige Flüssigkeit in wenig heissem Alkohol gelöst und der Kristallisation überlassen. Das Sulfon kristallisiert in schönen Tafeln, welche nach wiederholtem Umkristallisieren bei 123° schmelzen. Es werden 1·71 gr Rohprodukt oder 39·22% der Theorie erhalten.

II. Versuch.

Der Apparat und die Versuchsanordnung sind die in Elektrolyse 17 benutzten. Die Lösung setzt sich zusammen aus 3·72 gr Phenylsulfid = $^2/_{100}$ Mol, 55 cm^3 Eisessig und 7 cm^3 konzentrierter Salzsäure. Bei gleicher Stromdichte wie im vorhergehenden Versuch werden 433·1 Amp.-Minuten durchgeleitet. Schon während des Abdestillieren des Eisessigs scheidet sich etwas Sulfon fest ab. Der Rückstand wird mit warmem Alkohol aufgenommen und das Lösungsmittel teilweise abgedunstet, wobei man nicht zu weit gehen darf, weil sonst ölige Partieen mitausfallen. Das feste Produkt wird abgesaugt und auf Tontellern getrocknet. Die Rohausbeute betrug 1·26 gr oder 28·9%.

Ein Versuch mit Diaphragma lieferte bei dem starken Stromüberschuss von 527·3 Amp.-Minuten kaum 1 gr gelb gefärbtes Sulfon neben viel öliger Schmiere.

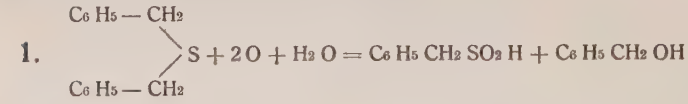
---

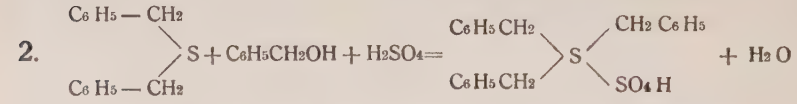
20. Elektrolytische Oxydation von Phenylsulfoxyd zum Sulfon.

Der Apparat ist der gleiche wie der in Elektrolyse 17 beschriebene. Die Lösung besteht aus einer Mischung von 55 cm^3 Eisessig, 5 cm^3 konzentrierter Salzsäure und 3·03 gr Sulfoxyd. Oxydiert wird mit 92·09 Amp.-Minuten statt der berechneten 48·33 Amp.-Minuten. Nach beendeter Elektrolyse wird der Elektrolyt mit Wasser gefällt: das Sulfon fällt als weisse kristalline Substanz aus und wird mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Stoffausbeute beläuft sich auf 3·16 gr = 96·64 % Rohprodukt, umkristallisiert auf 2·43 gr. Aus Alkohol umkristallisiert schmilzt das erhaltene Phenylsulfon bei 123°. Im Filtrat von der Fällung des Phenylsulfons mit Wasser ist mit Bariumchlorid Schwefelsäure nachweisbar, was beweist, dass ein Teil der Substanz weitgehend oxydiert und abgebaut worden ist.

VI. Elektrolytische Oxydation von Benzylsulfid.

Wenn Benzylsulfid in Eisessiglösung bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure elektrolytisch oxydiert wird an einer Platinanode, so entsteht, wie aus Versuchen von *Sjöstedt* hervorgeht, das Tribenzylsulfiniumsulfat. Für die Bildung dieses Körpers gab *Sjöstedt* folgende Gleichungen an:





Die zweite Gleichung stellt eine rein chemische Kondensationsreaktion vor, welche leicht realisiert werden kann. Die chemische Darstellung dieses Sulfats gelingt bei Zusammenbringen der drei Komponenten. Es gilt nur noch den ersten Oxydationsvorgang aufzuklären d. h. zu untersuchen, in welcher Verbindung der Schwefel des Benzylsulfids nach der Oxydation und Spaltung der Molekel vorliegt. Zu diesem Zweck prüfte ich zunächst, ob der Schwefel als Schwefelsäure aus dem Sulfid herausoxydiert wird. Wie eine in salzsaurer Lösung durchgeführte Elektrolyse beweist, ist das nur zum geringen Teil der Fall. Eine andere Möglichkeit des Oxydationsverlaufs ist die der Umwandlung des Benzylsulfids in Benzylsulfonsäure und Benzylalkohol. Durch Elektrolyse von Benzylsulfid in Eisessiglösung in Anwesenheit wässriger Schwefelsäure konnte die Entstehung einer Sulfonsäure qualitativ nachgewiesen werden, indessen ist es nicht gelungen deren Bariumsalz zu identifizieren wegen der Schwierigkeit der Reinigung des stark verunreinigten Elektrolysenprodukts.

21. Elektrolytische Oxydation von Benzylsulfid in Gegenwart konz. Salzsäure.

Der Apparat ist der gleiche wie in Elektrolyse 17. 6·42 gr Benzylsulfid = $^3/_{100}$ Mol wurden in ein Gemisch von 55 cm^3 Eisessig und 10 cm^3 konz. Salzsäure gebracht. Die Substanz war zu Beginn der Elektrolyse noch zum grössten Teil ungelöst, ging aber durch energisches Rühren während der Dauer der Elektrolyse vollständig in Lösung. Der Elektrolyt wurde mit Wasser verdünnt und der entstandene Benzaldehyd durch Destillation mit Wasserdampf abgetrieben. Nach dem Erkalten der Lösung im Kolben wurde von gebildetem Harz abfiltriert und teils im Vakuum teils auf dem Wasserbad die Salzsäure und Essigsäure durch wiederholtes Verdünnen mit Wasser und Abdampfen vertrieben. Durch Neutralisieren auf dem Wasserbad mit Bariumcarbonat und Filtrieren erhielt ich eine braungefärbte Lösung, die beim Eindampfen ein kristallines blättriges Salz hinterliess, welches aus seiner wässrigen Lösung mit Alkohol gefällt wurde und das mit Schwefelsäure Bariumsulfat gab. Der getrocknete gemischte Niederschlag von Bariumsulfat und Bariumcarbonat wurde zur Entfernung des letztern mit warmer verdünnter Salzsäure behandelt, dann gewogen und aus dem entstandenen Bariumsulfat der Anteil des Schwefels berechnet, der aus dem Phenylsulfid als Schwefelsäure herausoxydiert worden war. Die Menge des erhaltenen Bariumsulfats betrug 0·5344 gr oder 7·63% des Gesamtschwefels.

Die eingeleitete Strommenge war 564·2 Amp. Minuten, also fast das dreifache der für die Bildung des Sulfons = 193·08 Amp. Minuten berechneten Menge. Die Stromdichte betrug 0·04 Amp./cm^2.

22. Elektrolytische Oxydation von Benzylsulfid in Gegenwart wässriger Schwefelsäure.

Die elektrolytisch zu oxydierende Lösung bestand aus 6·42 gr Benzylsulfid und einer Mischung von 70 cm^3 Eisessig und 20 cm^3 30% iger Schwefelsäure. Die zu Anfang der Oxydation der Hauptmenge nach ungelöste Substanz verschwand allmählig im Verlauf der Elektrolyse. Die Versuchsbedingungen sind gleich wie in der vorhergehenden Elektrolyse, die Strommenge dagegen betrug 735·7 Amp. Minuten. Die Temperatur war durchschnittlich 25°. Die dunkel aussehende Lösung wurde mit Wasser gefällt, wobei eine braune amorphe Substanz sich bildete. Die nach deren Entfernung erhaltene Lösung gab mit Bariumcarbonat neutralisiert nach dem Eindampfen 2·8 gr eines löslichen Bariumsalzes. Ein mit Benzylsulfoxyd in gleicher Weise angestellter Versuch, bei welchem 6·9 gr Sulfoxyd in 50 cm^3 Eiessig gelöst wurden unter Zusatz von 7 cm^3 konz. Salzsäure, gab nach dem Oxydieren mit 247·4 Amp.-Minuten kein anderes Ergebnis wie die mit Benzylsulfid unternommenen Elektrolysen. Das erhaltene Bariumsalz wies bei einer Analyse folgende Zusammensetzung auf:
0·1405 gr Substanz gaben 0·0955 gr $BaSO_4$ = 40·00% Ba
Benzylsulfosaures-Barium enthält 28·64% Ba

Dass es nicht gelingt, reines benzylsulfosaures Barium zu erhalten, liegt vielleicht an der Empfindlichkeit der Benzylsulfosäure gegen elektrolytische Oxydation; denn sowohl die Methylengruppe als der Phenylrest bieten dem anodischen Sauerstoff Angriffspunkte. Die Frage kann nur durch direkte Untersuchung der Benzylsulfonsäure geklärt werden.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Thioharnstoff gibt mit der berechneten Strommenge in konz. salzsaurer Lösung unter Kühlung oxydiert kristallisiertes Formamidindisulfid-chlorid.

2. In dithionsaurer Lösung entsteht aus Thioharnstoff bei der elektrolytischen Oxydation das Dithionat des Formamidindisulfids, welches sich zum Teil in festem Zustande ausscheidet.

3. In trichloressigsaurer Lösung bildet sich aus Thioharnstoff bei der elektrolytischen Oxydation trichloressigsaures Formamidindisulfid, das ebenfalls kristallisiert ausfällt.

4. Formamidindisulfid-chlorid lässt sich an einer Bleikathode bei Verwendung eines Stromüberschusses leicht wieder zu Thioharnstoff reduzieren.

5. Allylthioharnstoff liefert in konz. salzsaurer Lösung elektrolytisch oxydiert kristallisiertes Dichlorpropyl-formamidindisulfid-chlorid, indem gleichzeitig der Thioharnstoffrest oxydiert und an die Doppelbindung Chlor angelagert wird.

6. In stark bromwasserstoffsaurer Lösung bildet sich aus Allylthioharnstoff bei der elektrolytischen Oxydation in geringer Menge Allylformamidindisulfid-bromid.

7. Allylthioharnstoff wird bei der Oxydation in schwefelsaurer Lösung weitgehend zerstört.

8. Phenylthioharnstoff in konz. salzsaurer Lösung elektrolytisch oxydiert, ergibt das wenig beständige amorphe Phenylformamidindisulfid-chlorid.

9. Monoäthylthioharnstoff gibt, in konz. salzsaurer Lösung elektrolytisch oxydiert, das entsprechende Äthylformamidindisulfid-chlorid.

10. In stark perchlorsaurer Lösung bildet sich aus sym. Diäthylthioharnstoff durch elektrolytische Oxydation das gut kristallisierte Diäthylformamidindisulfid-perchlorat.

11. Asym. Diäthylthioharnstoff bildet bei der elektrolytischen Oxydation die entsprechenden Formamidindisulfidsalze, die aber gelöst bleiben.

12. β-Trithioacetaldehyd wird bei der elektrolytischen Oxydation unter Wasserausschluss hauptsächlich chloriert, unter Bildung eines Trichlortrithioacetaldehyds.

13. Durch chemische Chlorierung wird β-Trithioacetaldehyd zum grossen Teil gespalten unter Entstehung chlorierter Spaltprodukte und unter Bildung von nur wenig Trichlortrithioacetaldehyd.

14. Acetonäthylmercaptol wird bei der elektrolytischen Oxydation zerlegt unter Bildung von Diäthyldisulfoxyd.

15. Bei der Oxydation von Acetonäthylmercaptol mit Wasserstoffsuperoxyd wird Diäthyldisulfid erhalten.

16. In konzentrierter essigsaurer Lösung bei Gegenwart von konzentrierter Salzsäure entsteht aus Phenylsulfid, durch Einleiten der berechneten Strommenge Phenylsulfoxyd in guter Ausbeute.

17. Die direkte Oxydation von Phenylsulfid zum Phenylsulfon geht in konzentrierter Lösung nicht so gut wie in verdünnter.

18. Phenylsulfoxyd lässt sich mit grossem Stromüberschuss teilweise zum Phenylsulfid reduzieren.

19. Phenylsulfoxyd lässt sich elektrolytisch mit guter Ausbeute zum Phenylsulfon oxydieren.

20. Die Oxydation von Benzylsulfid in Mischungen von Eisessig und konz. Salzsäure oder 30%iger Schwefelsäure verläuft so, dass neben untergeordneter Bildung von Schwefelsäure und einer noch nicht identifizierten Sulfosäure Verharzung eintritt.

Lebenslauf.

Ich, *Fritz Braun* von Basel, wurde als Sohn des Johann Georg Braun, Schuhmachermeister, und dessen Ehefrau Friderike Breuning, am 30. September 1889 in Basel geboren. Ich besuchte die hiesige Primarschule und die Realschule. Im Herbst 1908 bestand ich an der Oberen Realschule die Maturitätsprüfung und immatrikulierte mich im darauffolgenden Wintersemester an der Universität Basel, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Seit Sommersemester 1912 war ich in der elektrochemischen Abteilung der Chemischen Anstalt bei Herrn Prof. Dr. *Fr. Fichter* beschäftigt, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung vorliegende Arbeit entstand. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer für die bewährten Ratschläge und für sein Wohlwollen, das er mir entgegengebracht hat, herzlich zu danken.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren und Dozenten:

Fr. Fichter, R. Nietzki, H. Rupe, A. Bernoulli, J. Obermiller, H. Kreis, A. Hagenbach, H. Zickendraht, C. Schmidt, H. Preiswerk, G. Senn, A. Fischer, A. Riggenbach, A. Burckhardt u. *E. Villiger.*